

(54) URANIUM ADSORBENT AND ITS PRODUCTION

- (11) 58-205544 (A) (43) 30.11.1983 (19) JP
 (21) Appl. No. 57-89360 (22) 26.5.1982
 (71) NIPPON GENSIRYOKU KENKYUSHO (72) TAKANOBU SUGOU(3)
 (51) Int. CP. B01J20/22, C08F8/32, C08F291/00, C08F291/18, C08F292/00, C01G43/00, C02F1/28

PURPOSE: To form an excellent uranium adsorbent in an optional shape by treating a polymerizable monomer having a functional group that can be converted to an amidoxime group and a polymerizable monomer having a functional group that can be converted to a cation exchange group by a radiation grafting method.

CONSTITUTION: Ionizing radiations are irradiated beforehand to a base material; thereafter, the base material is brought into contact with a polymerizable monomer which is a polymer contg. a nitrile group and can be converted to an amidoxime group by reaction with hydroxylamine (e.g., acrolonitrile) and a polymerizable monomer contg. a cation exchange group or a functional group that can be converted to a cation exchange group (e.g., acrylic acid) or while the base material is held in contact with the polymerizable monomers, the ionizing radiations are irradiated thereto to produce a graft polymer. The graft polymer is caused to react with hydroxylamine and if the polymerizable monomer is the monomer having the functional group that can be converted to a cation exchange group, said polymer is subjected to alkali reaction, whereby the uranium adsorbent contg. the amidoxime group and cation exchange group coexisting in the graft chain is produced.

(54) URANIUM ADSORBENT CONTAINING BOTH AMIDOXIME GROUP AND NEUTRAL HYDROPHILIC GROUP AND ITS PRODUCTION

- (11) 58-205545 (A) (43) 30.11.1983 (19) JP
 (21) Appl. No. 57-89361 (22) 26.5.1982
 (71) NIPPON GENSIRYOKU KENKYUSHO (72) ISAO ISHIGAKI(2)
 (51) Int. CP. B01J20/22, B01J20/26, C08F8/30, C08F291/00, C08F291/18, C08F292/00

PURPOSE: To form an excellent uranium adsorbent by grafting a monomer contg. a neutral hydrophilic group or a functional group convertible to a neutral hydrophilic group and a monomer contg. a cyan group and allowing the neutral hydrophilic group and an amidoxime group to coexist.

CONSTITUTION: Ionizing radiations are beforehand irradiated to a base material; thereafter, the base material is brought into contact with a polymerizable monomer which is a polymer contg. a cyan group and can convert the cyan group to amidoxime by a reaction with hydroxylamine (e.g., acrylonitrile) and a polymerizable monomer contg. a neutral hydrophilic group or a functional group that can be converted to a neutral hydrophilic group (e.g., acrylamide) or while the base material is held in contact with both polymerizable monomers, an ionizing radiations is irradiated thereto to produce a graft polymer. In the case of using the polymerizable monomer contg. the functional group that can be converted to a neutral hydrophilic group, the neutral hydrophilic group is converted to a hydrophilic group by an ordinary method, whereafter the cyan group is caused to react with hydroxylamine to be converted to the amidoxime group.

(54) CATALYST FOR HYDROFORMYLATION REACTION

- (11) 58-205549 (A) (43) 30.11.1983 (19) JP
 (21) Appl. No. 57-87625 (22) 24.5.1982
 (71) KOCYO GIJITSUIN (JAPAN) (72) KAZUHISA MURATA(1)
 (51) Int. CP. B01J31/24, C07C45/50, C07C47/02

PURPOSE: To obtain a catalyst which exhibits 7~8 times higher activity than conventional catalysts by constituting the same of an org. phosphorus compd. contg. at least two trivalent phosphorus atoms combined with an org. residue in a molecule and a cobalt carbonyl compd.

CONSTITUTION: A titled catalyst is constituted of an org. phosphorus compd. contg. at least two trivalent phosphorus atoms combined with an org. residue in a molecule and a cobalt carbonyl compd. (e.g., dicobalt octacarbonyl). There is a phosphine compd. contg. at least two phosphino groups substituted with an alkyl group, aryl group, etc. as an example of the above-mentioned org. phosphorus compd. The amt. of the org. phosphorus compd. used in this catalyst is 0.05~2.0 (molar ratio), more preferably 0.2~1.0 atom ratio P/Co of phosphorus to cobalt. The catalyst exhibits 7~8 times higher activity than the a conventional dicobalt octacarbonyl catalyst.

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58-205545

① Int. Cl.³

B 01 J 20/22

20/26

C 08 F 8/30

291/00

291/18

292/00

識別記号

庁内整理番号

7203-4G

7203-4G

7308-4J

7167-4J

7167-4J

7167-4J

⑬ 公開 昭和58年(1983)11月30日

発明の数 2

審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑤ アミドキシム基および中性親水基を共有させたウラン吸着材およびその製造法

群馬県群馬郡群馬町後正間186-5

⑥ 特 願 昭57-89361

⑦ 出 願 昭57(1982)5月26日

⑧ 発 明 者 石垣功

群馬市総社町総社1322-7

⑨ 発 明 者 須郷高信

⑩ 発 明 者 岡本次郎

高崎市高岡町字村前30-2

⑪ 出 願 人 日本原子力研究所

東京都千代田区内幸町二丁目2

番2号

⑫ 代 理 人 弁理士 湯浅恭三 外2名

明細書の添付(内容に変更なし)

明 細 書

1. [発明の名称]

アミドキシム基および中性親水基を共有させたウラン吸着材およびその製造法

2. [特許請求の範囲]

(1) 任意の形状の有機系、無機系又はこれらの複合材料からなる基材にアミドキシム基および中性親水基が同時に共存しているウラン吸着材。

(2) 任意の形状の有機系、無機系又はこれら複合材料からなる基材に予め電離性放射線を照射した後シアン基を含有する重合体で且つその重合体をヒドロキシアルミンと反応させることによつて該シアン基をアミドキシムに変換し得る重合性単量体の1種又は2種以上および中性親水基又は中性親水基に変換し得る官能基を含有する重合性単量体の1種又は2種以上を接触させまたは該基材と該両方の重合性単量体を接触させつつ電離性放射線を照射することによつて該基材に該両方の重合性単量体グラフトさせたグラフト重合体を製造し、ついで一方の重合性単量体として中性親水基に置

換し得る官能基を含有する重合性単量体を使用した場合に該中性親水基を添加する方法で親水基に変換して該グラフト重合体に親水性を付与した該シアン基とヒドロキシアルミンと反応させて該シアン基をアミドキシムに変換させることから成るアミドキシム基および中性親水基を共有させたウラン吸着材を製造する方法。

(3) シアン基を含有する重合性単量体がアクリロニトリル、シアン化ビニリブ、クロトンニトリル、メタクリロニトリル、クロルアクリロニトリル、2-シアノエチルアクリレート及び2-シアノエチルメタクリレートから成る群から選択される特許請求の範囲第2項記載の方法。

(4) 中性親水基を含有する重合性単量体が2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、アリアルコール、ポリエチレングリコールアクリレート、ポリエチレングリコールメタクリレート、ポリエチレングリコールアクリレート、ポリエチレングリコールメタクリレート、N-ビニルピロリドン及びアクリ

ルアミドから成る群から選択される特許請求の範囲第2項記載の方法。

(b) 中性親水基に置換し得る官能基を含有する重合性単量体がビニルアセテート、アクリルアセテート及び酢酸アクリルから成る群から選択される特許請求の範囲第2項記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、各種水溶液中に溶解するウランを選択的に且つ効率よく吸着するウラン吸着材およびその製造方法に関する。本発明の特徴は、放射線グラフト法により、有機系、無機系またはこれらの複合材から成る基材に、中性親水基または中性親水基に置換し得る官能基を含有する単量体及びシアノ基(-CN)を含有する単量体を、同時にまたは逐次にグラフトし、グラフト重合体に親水性を付与することによつてシアノ基のアミドキシム化を容易且つ効率よく進めるとともに、中性親水基とアミドキシム基を共存させることによつて選択吸着性および吸着効率の優れたウラン吸着材を任意の形状で製造できる点にある。

樹脂としての機械的強度、耐腐蝕性などを付与するため、ジビニルベンゼンのような多官能性単量体との共重合による架かけ構造の導入が必要である。これら高分子への保持成いは共重合体では、ポリマーの組成、分子量、架かけ密度などによつては、任意の形状に成型するのが困難な場合がある。また、吸着性を高めるためには、官能基濃度をできるだけ高くする必要があるが、アクリロニトリルなどのシアノ基含有単量体の重合成いはこれらとジビニルベンゼンとの共重合によつて得られた重合体は疎水性であり、ヒドロキシルアミンによるアミドキシム化に際して、アルコールなどの有機溶媒を必要とするのみならず、反応を促進、長時間で行わねばならず、副反応が起り易いという欠点もある。

本発明者らは、放射線グラフト重合による各種の材料の改質に関する検討過程で、放射線グラフト法の利用により、上述の欠点を解消するとともに、吸着性能および機械的性質のより優れたウラン吸着材を製造し得ることを見出し本発明を完成

された。すなわち、本発明者らはシアノ基含有単量体と中性親水基または中性親水基に置換し得る官能基を含有した単量体とを、種々な基材に、同時にまたは逐次にグラフトし、グラフト重合体に親水性を付与することによつてアミドキシム化が極めて容易であり、且つ中性親水基とアミドキシム基が共存することによつて、ウラン吸着性能が極めて優れた、さらに基材の選択により任意の形状で、しかも機械的強度および耐久性に優れたウラン吸着材が製造され得ることを見出した。

従つて本発明の主目的は任意の形状の有機系、無機系又はこれらの複合材からなる基材にアミドキシム基および中性親水基が同時に共存しているウラン吸着材を提供することである。又、本発明の他の目的は任意の形状の有機系、無機系又はこれらの複合材から成る基材に予め電離性放射線を照射した後シアノ基を含有する重合体で且つその重合体をヒドロキシルアミンと反応させることによつて該シアノ基をアミドキシムに置換し得る重合性単量体の1種又は2種以上および中性親水基

の乏しいわが国では、環境保全のみならず資源の有効利用の観点から、海水、河川水、鉱工業排水などに溶解する有用物質の分離・回収に種々な分離技術が開発されている。各種水溶液中に溶解する貴金属類の選択的な分離および回収には、目的とするイオン種と錯体を形成する化合物が有用である。海水中には約3 $\mu\text{g/l}$ のウランが溶解しているが、このウランの吸着材として、チタン酸、活性炭-チタン酸などの無機化合物とともに、有機系の太塩酸ヘキサクトン、ヘキサカルボン酸、アミドキシム樹脂などが知られている。有機化合物は、種々な形状に加工しやすいという利点があるが、上述の有機化合物を吸着材として利用するためには、水に不溶性の高分子への保持成いは架かけ構造の導入による水不溶性が不可欠であり、実用化するためには種々な問題点がある。例えば、太塩酸ヘキサクトンやヘキサカルボン酸などは、ポリスチレンなどの高分子に保持する必要があり、またアミドキシム樹脂は、シアノ基を含有した高分子をアミドキシム化して得られるが、

又は中性親水基に交換し得る官能基を含有する重合性単体の1種又は2種以上を接触させまたは該基材と該両方の重合性単体を接触させつつ電離性放射線を照射することによって該基材に該両方の重合性単体をグラフトさせたグラフト重合体を製造し、ついで一方の重合性単体として中性親水基に交換し得る官能基を含有する重合性単体を使用した場合には該中性親水基を通常の方法で親水基に交換して該グラフト重合体に親水性を付与した該シアン基とヒドロキシルアミンと反応させて該シアン基をアミドキシム基に変換させることから成るアミドキシム基および中性親水基を共存させたウラン酸重合体を製造する方法を提供することである。

本発明を実施するにあたって、被着材の基材としては、放射線の照射により、単体をグラフト重合し得るものであれば、無機化合物、有機化合物あるいはこれらの混合物を用いることができる。例えば、無機基材として、シリカゲル、アルミナ、活性炭などが、有機基材としては、各種の

合成または天然高分子材料、すなわち、ポリオレフィン類、含ハロゲンポリオレフィン類、ポリエステル類、ポリエーテル類、ポリカーボネート、セルロース類などが挙げられる。また、その形状としては、粒状、繊維状、膜状、膏状など、さらにこれらを加工した布状、網状、糸状、マツト状など、あらゆる形状のものが用いられる。したがって、本発明の目的を考慮して、基材の種類と形状については、機械的強度、耐水性、耐薬品性などに便れ且つ比表面積が大きく、吸・脱着方式に最適な形状の基材を選ぶことが好ましい。

本発明で使用するアミドキシム基に変換するシアン基を含有する重合性単体としては、例えば、アクリロニトリル、シアン化ビニリデン、クロトンニトリル、メタクリロニトリル、クロムアクリロニトリル、2-シアノエチルアクリレート、2-シアノエチルメタクリレートなどを単独または2種以上割合して用いることができる。本発明で使用する中性親水基を含有する重合性単体としては、例えば、2-ヒドロキシエチルメタ

クリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、アリルアルコール、ポリエチレングリコールアクリレート、ポリエチレングリコールメタクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、N-ビニルピロリドン、アリルアミドなどが、また中性親水基に交換し得る官能基を含有する重合性単体としては、ビニルアセテート、アリルアセテート、ギ酸アリルなどが例示され、これらは単独または2種以上割合して用いることができる。

本発明のグラフト重合に際して用いる電離性放射線としては、 α 線、 β 線、 γ 線、X線、加速電子線などであるが、実用的には、加速電子線または γ 線がより好ましい。

本発明に従って基材と重合性単体をグラフトする方法としては、基材と重合性単体との共存下に電離性放射線を照射して行う同時照射法、または、基材のみに予め電離性放射線を照射したのち、これを重合性単体と接触させて行う前照射法のいずれでも可能である。その際の電離性放射

線の照射量（又は線量率と照射時間）、照射温度（又はグラフト温度）などは、グラフト方法、基材のラジカル生成のG値、ラジカルの安定性、単体のグラフト反応性などに応じて、後述のグラフト組成およびグラフト率を満足するように適宜決定される。また、グラフト重合に際して基材および単体の性質に応じて溶媒を用いることもできる。

本発明に従ってシアン基を含有する重合性単体および中性親水基または中性親水基に変換し得る官能基を含有する重合性単体を基材にグラフトさせる順序としては、両者を同時に（共グラフト重合）、またはいずれか一方を先に（多段階グラフト重合）行うことができる。また、中性親水基に変換し得る官能基を含有する重合性単体を使用した場合の中性親水基への交換は、グラフト後のいずれの段階で行ってもよいが、シアン基をアミドキシムに変換する前のいずれかの段階で行うことが必要であり、その方法としては例えば、グラフト重合体を、NaOH または KOH の 2.5~2.0

多水溶液、或いは、水-アルコール、水-ジメチルホルムキンド混合溶液を用いた上記濃度のアルカリ液中に浸漬し、温度100℃で5〜180分間処理する酸またはアルカリを用いる公知の方法で行われる。

本発明において、グラフト重合体のシアン基のアミドキシム基への変換は、アルカリによりヒドロキシルアミン塩を中和した溶液中にグラフト重合体を浸漬して反応させるというヒドロキシムアミンを用いる公知の方法で行われる。この際、ヒドロキシムアミン塩としては、塩酸塩、酢酸塩、酢酸塩などが、またアルカリとしては水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどが用いられる。酢酸としては、水、ジメチルホルムアミド、ジメチルホルムキンド、テトラヒドロフラン、アルコール類などが単独または2種以上の混合体で用いられるが、本発明のグラフト重合体では、水を単独で用いても、実用上十分なアミドキシム化速度と転化率が達成される。ヒドロキシムアミン塩の濃度、反応温度、および反応時間は、それぞれ、1〜6

wt%、温度80℃、0.5〜10時間の範囲が好ましい。

所で、本発明の目的とするアミドキシム化効率、ウラン吸着特性、機械的性質、耐久性などに極めて優れたウラン吸着材を得るためには、グラフト重合体中のグラフトポリマー鎖と基材の組成比およびグラフトポリマー鎖中での中性親水基とアミドキシム基の組成比を特定する必要があるが、それらは以下に述べる範囲内に制約することが好ましい。

- 中性親水基を含有するグラフトポリマー鎖の重量/基材重量
= 1/50 ~ 3/10
- シアン基を含有するグラフトポリマー鎖の重量/基材重量
= 1/10 ~ 1/1
- 中性親水基のモル数/アミドキシム基のモル数
= 1/10 ~ 1/2
- アミドキシム基濃度 (meq/g - 吸着材)
= 0.5 ~ 10

が好ましい。

以下、実施例により本発明の構成および効果を

具体的に説明する。

実施例1

四フッ化エチレン-エチレンの共重合体(商品名: フロン)の粒径40 μ m 程度に、電子加速器(加速電圧15 MeV、電子線電流1mA)を用いて、窒素雰囲気下で10 Mrad 照射した。この照射線量を反応器に入れ、10⁻³ M H₂SO₄に浸漬したのち、あらかじめ窒素バブリングにより溶解酸素濃度0.1 ppm 以下にした2-ヒドロキシエチルメタクリレート (HEMA) のメタノール溶液 (HEMA 濃度30 wt%) を注入し、溶液を浸漬下、25℃で1時間30分反応させて、グラフト率15%のグラフト線量を得た。

このグラフト線量を、上記と同じ方法で、電子線を10 Mrad 照射し、アクリロニトリル (AN) のメタノール溶液 (AN 濃度50 wt%) に浸漬して、25℃で6時間反応させた。このときのAN のグラフト率は47%であった。

このようにして得た HEMA-AN グラフト線量を、水酸化カリウムで中和した3 wt% 塩基ヒドロキシ

ルアミンの水-メタノール溶液 (水: メタノール = 1:1 重量比) に浸漬し、40℃で2時間反応させて吸着材を得た。この吸着材の陽イオン交換容量 (アミドキシム基濃度に相当) は5.0 meq/g であつた。

一方、比較のため、HEMA をグラフトさせないで、上記の方法で、AN のみをグラフトさせたのちアミドキシム化した場合、グラフト率54%陽イオン交換容量2.7 meq/g の吸着材を得た。

このようにして得た2種類の吸着材を各0.1g を取り、硝酸ウランを添加してウラン濃度1mg/l に調整した海水50 ml 中にそれぞれ浸漬し、30℃で1時間強と下でウランを吸着させ、それぞれ以下の結果を得た。

吸着材	ウラン吸着量 (μ g/0.1g 吸着材)	吸着効率 (%)
HEMA-AN-系	48.5	97
AN 系	25.0	50

実施例2

平均粒径30 μ m の低密度ポリエチレン粉末を、

実施例1と同様にして、10 Mrad 照射したのち AN とビニルアセテート (VAc) の混合液 (AN:VAc = 9:1 重量比) に浸漬し、25℃で6時間反応させて、グラフト率60%のグラフト物を得た。これを10wt%のKOH水溶液に浸漬し、90℃で5時間加熱し親水化処理した (グラフトポリマー鎖中のVAc基をビニルアルコールに変換した)。

実施例1と同じ方法で、アミドキシム化およびウラン吸着試験を行い、陰イオン交換容量 5.6 meq/g; ウラン吸着量 4.93 μg/0.1g 吸着材; 吸着効率 98.5% の結果を得た。

実施例3

平均粒径 10 μm のクロマトグラム充填用シリカゲルを反応器に入れ、 10^{-3} mmHg で2時間脱気したのち、あらかじめ吸着容量 0.1 ppm 以下にメタクリロニトリルとアリルアルコールの混合液 (9:1 重量比) を注入し、吸着器断気にして封じた。ついで、この反応器に Co-60 のγ線を線量率 1×10^4 rad/hr で直下3時間照射して、シリカゲルにグラフトさせた。得られたグラ

フト物を50wt%ANのメタノール溶液に室温下3時間浸漬して、グラフト率40%のグラフト重合体を得た。ついでグラフト重合体の1部を採り再び電子線を5 Mrad 照射したのち、30wt%のN-ビニルピロリドン (NVP) 水溶液中に30℃で2時間浸漬した。このときのグラフト率は15%であった。上記で得たAN単独グラフト物とAN-NVPグラフト物をそれぞれ、実施例1と同じ方法でアミドキシム化およびウラン吸着試験を行い以下の結果を得た。

吸着材	陰イオン交換容量 (meq/g)	ウラン吸着量 (μg/0.1g 吸着材)	吸着効率 (%)
AN-NVP系	4.5	4.4	88
AN系	2.5	23.5	47

特許出願人 日本原子力研究所

代理人 弁理士 藤 橋 泰三 (外2名)

特開昭58-205545(5)

フト体のグラフト率は20%であった。このグラフト体を水酸化カリウムで中和した塩基性ドロキシルアミンの4%水溶液に40℃で3時間反応させて、陰イオン交換容量 2.0 meq/g の吸着材を得た。

一方、比較のため、上記においてメタクリロニトリルのみをグラフトさせたとき、グラフト率は25%、アミドキシム化後の陰イオン交換容量は1.5 meq/g であった。

実施例1と同じ方法でウランの吸着試験を行い、以下の結果を得た。

吸着材	ウラン吸着量 (μg/0.1g 吸着材)	吸着効率 (%)
メタクリロニトリル-アリルアルコール系	48.0	96
メタクリロニトリル系	27.5	55

実施例4

厚厚 50 μm、巾 2 mm、長さ 1.5 cm の短冊状のアフロンシートに、吸着器断気下で電子線を 10 Mrad

手続補正書(方式)

昭和 57 年 7 月 7 日

特許庁長官 若 杉 和 夫 殿

1. 事件の表示

昭和 57 年 8 月 11 日 願 第 37361 号

2. 発明の名称

アミドキシム化による中性化処理されたウラン吸着材の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 出 願 人
住 所

久 留 木 (471) 日本原子力研究所

4. 代 理 人

住 所 東京都千代田区大手町二丁目2番1号

新大手町ビル 206号室

氏 名 (2770) 弁理士 藤 橋 泰三

5. 補正命令の日付

昭和 (57) 年 7 月 31 日 (発送日)

6. 補正の対象

タイトルと明細書

7. 補正の内容

引用の通り (なお、明細書内(4)に修正なし)

